BEST AVAILABLE COPY

ENT ABSTRACTS OF JAPA

(11) Publication number:

11-174707

(43) Date of publication of application: 02.07.1999

(51) Int. CI.

G03G 5/147 G03G 5/147 G03G 15/02

(21) Application number: **09-338306**

(71) Applicant: FUJI XEROX CO LTD

(22) Date of filing:

09. 12. 1997

(72) Inventor: ISHII TORU

(54) ORGANIC SEMICONDUCTOR FILM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an org. semiconductor film which does not cause leaching and dissolution at the time of forming other layer by coating when a laminated structure is formed and has high electron transferring ability and controlled humidity dependency of semiconductivity by combining an electron transferring pigment with a specified silane coupling agent. SOLUTION: The org. semiconductor film contains an electron transferring pigment, a bonding resin and a silane coupling agent having an amine structure preferably in combination with a silane coupling agent represented by the formula RxR'ySi (OR") 2, wherein R, R' and R" are each H, 1-6C satd. or unsatd. hydrocarbon, phenyl or benzyl, (x) and (y) are each an integer of 0-2 and x+y=2. The electron transferring material is preferably selected from among a polycyclic quinone pigment, a perylene pigment and an azo pigment. The polycyclic quinone pigment is preferably brominated anthanthrone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22, 08, 2002

[Date of sending the examiner's

decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for

application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(1.1) 6th 8tr 111855

(11)特許出願公開番号

特開平11-174707

(43)公開日 平成11年(1999)7月2日

(51) Int. Cl. 6

識別記号

G03G 5/147

502

504

F I

G03G 5/147

502

504

15/02

15/02

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全18頁)

(21)出願番号

特願平9-338306

(22)出願日

平成9年(1997)12月9日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 石井 徹

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54) 【発明の名称】有機半導体膜

(57)【要約】

【課題】 積層構造を形成する際、他層の塗布形成時に 溶出及び溶解することがなく、電子の輸送性が高く、半 導体性の湿度依存性が抑制された有機半導体膜、それを 用いた電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 第1の有機半導体膜は、電子輸送性顔

RxR' ySi (OR"),

(式中、R、R'及びR"は、それぞれH、C1 \sim 6の 飽和又は不飽和の炭化水素、フェニル、ベンジルから選 ばれる基。x及びyは、それぞれ $0\sim$ 2の整数で、x+ 料、結着樹脂及びアミノ基を持つシランカップリング剤を含有し、さらに、下記式(1)で示されるシランカップリング剤を組み合わせて含有させることが好ましい。第2の有機半導体膜は、電子輸送性顔料、結着樹脂、反応性の有機金属化合物及び下記式(1)で表されるシランカップリング剤を含有する。

(1)

y=2である。) これらの有機半導体膜は、下引き層として形成させることにより電気特性の優れた電子写真感 光体が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子輸送性顔料、結着樹脂及びアミン構 造を有するシランカップリング剤を含有することを特徴 とする有機半導体膜。

RxR' ySi (OR")

(式中、R、R/及びR"は、互いに独立して、それぞ れ水素原子、炭素数1~6の飽和もしくは不飽和の炭化 水素、フェニル又はベンジルから選ばれる基である。x 及び文は、それぞれ0~2の整数であり、かつx+y=

RxR' ySi (OR"),

(式中、R、R'及びR"は、互いに独立して、それぞ れ水素原子、炭素数1~6の飽和もしくは不飽和の炭化 水素、フェニル又はベンジルから選ばれる基である。x 及びyは、それぞれ0~2の整数であり、かつx+y= 2 である。)

【請求項4】 電子輸送材料が、多環キノン顔料、ペリ レン顔料及びアゾ顔料から選択される少なくとも1種で あることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記 載の有機半導体膜。

【請求項5】 多環キノン顔料が、臭素化アントアント 20 ロンである請求項4に記載の有機半導体膜。

【請求項6】 導電性支持体上に、下引き層及び感光層 を有する負帯電型の電子写真感光体において、該下引き 層が、請求項1~5のいずれか1項に記載の有機半導体 膜で形成されていることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項7】 電子写真感光体及びその感光体に接する ように配置された接触帯電部材を有する電子写真装置に おいて、該感光体が、請求項6に記載の電子写真感光体 であることを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子輸送性の有機 半導体膜に関し、さらに詳しくは、有機化合物の塗布溶 液を塗布して形成される電子写真感光体の下引き層とし て好適な電子輸送性の有機半導体膜、それを用いて形成 される電子写真感光体及びその感光体を設けた電子写真 装置に関する。

[0002]

【従来の技術】一般に、有機材料を用いる有機半導体 は、その有機材料が含まれる溶液を塗布し、乾燥させて 40 ルロース等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリエチレン 膜を形成できるものであり、一度に広い面積の膜を安価 に容易に形成可能であることから、電子写真方式の画像 形成装置の使用される感光体やエレクトロルミネッセン スによる発光デバイス等に広く利用されている。例え ば、電子写真感光体においては、ポリカーボネート等の 絶縁性樹脂に、トリフェニルアミン、ヒドラゾン、スチ ルベン又はそれらの誘導体等の有機低分子化合物を相溶 させて調製した塗布液から形成された正孔輸送性の膜 が、積層型の電荷輸送層として用いられている。また、 ポリカーボネート等の絶縁性樹脂に、フルオレノン、ジ 50 り、それに伴って画像上に発生する干渉縞を防止するた

【請求項2】 請求項1に記載の有機半導体膜におい て、下記式(1)で表されるシランカップリング剤を含 有することを特徴とする有機半導体膜。

2

(1)

2 である。)

【請求項3】 電子輸送性顔料、結着樹脂と反応性の有 機金属化合物と下記式(1)で表されるシランカップリ ング剤を含有することを特徴とする有機半導体膜。

(1)

シアノキノジメタン、ジフェノキノン又はそれらの誘導 体等の有機低分子化合物を相溶させて調製した塗布液か ら形成された電子輸送性の膜も同様に使用できることが 知られている。

【0003】しかし、感光体を構成する各層が、それぞ れの層形成用塗布溶液の塗布・乾燥により形成可能であ ることは、一つの層を形成した後、その形成された層の 上に他の層を積層されるものであり、その際、他の形成 層の塗布溶液を塗布すると、その塗布溶液によって前に 形成されていた下の膜が溶解したり、膨潤して上層を乱 したりするという不都合が起こる場合がある。

【0004】また、積層型の感光体においては、電荷発 生材料に特定の有機化合物を用いると、帯電性が低くな り、繰り返し使用時の安定性が低下する等の問題があ り、また、導電性支持体表面の欠陥、例えば、アルミ合 金に見られる晶質物等が存在すると、電荷発生層に不均 質な欠陥が生じて画像上に黒ポチや白抜けが発生するこ とがある。さらに又、帯電部材が感光体に接触するよう に配置された電子写真装置では、部分的な絶縁破壊が起 30 きると、画像上に黒ポチや白抜けのような欠陥が発生す るのみならず、絶縁破壊が起きた際に帯電部材と電子写 真感光体が接触していた部分において帯電電位が著しく 低下し、筋状又は面状の画像欠陥が発生する。

【0005】これらの問題を解決する手段として、一般 に導電性支持体と電荷発生層の間に下引き層が設けられ ている。この下引き層の形成材料としては、ポリ酢酸ビ ニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、 ポリビニルメチルエーテル、ポリアミド、ポリエステル 樹脂、フェノキシ樹脂、カゼイン、ゼラチン、ニトロセ イミン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂 等の熱硬化性樹脂が知られている。しかし、これらの樹 脂材料は、基本的には絶縁性材料であって、電荷の輸送 は、下引き層中に含まれる水分が担っているために、乾 燥時に繰り返し使用されると残留電位の上昇等の不都合 が発生し、高湿環境では帯電電位が低下する等の問題が ある。

【0006】さらに、最近、レーザープリンターのよう な可干渉光源を用いた電子写真装置が広く普及してお

めに、電子写真感光体の導電性基体上に微細な凹凸を設 ける表面処理が行われている。このような場合、下引き 層には、導電性基体に設けられた凹凸を充分に隠蔽でき ることが求められ、そのために層厚が相対的に厚く形成 されるから、その中に絶縁性材料が用いられていると、 下引き層としての性能を充分に発揮させることが困難に なる。

【0007】そこで、下引き層には、電子受容性物質を 含有させて電子の通過を容易にして性能の改善を図るこ 160147号公報等に開示されている。また、下引き 層の他に、N型色素或いは顔料を含有するプレコート層 を設けること(特開昭58-209751号公報)が知 られており、さらには、下引き層に、電子移動性顔料を 含有させること(特開昭63-210848号公報)又 は電子移動性顔料と反応性の有機金属化合物を含有させ ること (特開平8-146639号公報) が、それぞれ 知られている。

[8000]

【発明が解決しようとする課題】ところが、下引き層に 20 電子受容性物質を含有させる場合、電子受容性物質は溶 剤に可溶であるため、下引き層上に感光層を塗布により 形成させると、特に浸漬塗布法により塗膜の形成を行う と、電子受容性物質が感光層や塗布液に溶出するという 問題があった。また、下引き層に顔料を含有させている 場合、顔料自体は溶剤に難溶又は不溶であるから感光層 に溶出しないが、樹脂に顔料を分散させた塗布液を塗布 する方法により下引き層を形成しているため、下引き層 に用いた樹脂が可溶の溶剤を含む上層の感光層形成溶液 を塗布すると、その樹脂が溶解して塗布欠陥を生じ、下 30 シランカップリング剤を含有することを特徴とし、さら 引き層としての充分な機能を果すことができないという 欠点があった。さらに、特開平8-146639号公報

RxR' ySi (OR"):

(式中、R、R'及びR"は、互いに独立して、それぞ れ水素原子、炭素数1~6の飽和もしくは不飽和の炭化 水素、フェニル又はペンジルから選ばれる基である。x 及びyは、それぞれ0~2の整数であり、かつx+y= 2 である。)

RxR' ySi (OR"),

有する。)

本発明の有機半導体膜に使用される電子輸送材料として は、多環キノン顔料、ペリレン顔料及びアン顔料から選 択される1種以上であることが好ましく、また、その多 環キノン顔料としては、臭素化アントアントロンである ことが好ましい。

【0013】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体 上に、下引き層及び感光層を有する負帯電型の電子写真 感光体であって、該下引き層が、上記の有機半導体膜で 形成されていることを特徴とする。また、本発明の電子 50

に記載の下引き層では、上層の塗布による溶解は回避で きるものの、半導体性に大きな湿度依存性が現われて、 特に、高湿条件下では半導体性が低下して正孔の移動が 激しくなるという不都合があった。

【0009】本発明は、従来の技術における上記した実 情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目 的は、積層構造を形成する際に他層の塗布形成時に溶出 及び溶解することがなく、また、電子の輸送性が高く、 半導体性の湿度依存性が抑制された有機半導体膜を提供 とが、特公昭61-35551号公報及び特開昭59- 10 することにある。本発明の他の目的は、上記の有機半導 体膜を下引き層として設けることにより優れた特性を有 する電子写真感光体を提供することにある。本発明の他 の目的は、電子写真特性を損なうことなく厚膜化した高 耐圧性の下引き層を形成することにより、接触帯電方式 でも絶縁破壊が起こり難い電子写真感光体を提供するこ とにある。本発明の他の目的は、上記の電子写真感光体 を接触帯電方式に用いた電子写真装置を提供することに ある。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明者は、種々の有機 材料を用いる有機半導体膜について鋭意検討を重ねた結 果、電子輸送性顔料と特定のシランカップリング剤を組 合わせることにより、電気特性の良好な有機半導体膜が 得られること及びその有機半導体膜を下引き層として形 成することにより電子写真特性に優れた電子写真感光体 を作成できることを見出し、本発明を完成させるに至っ

【0011】すなわち、本発明の第1の有機半導体膜 は、電子輸送性顔料、結着樹脂及びアミン構造を有する に、下記式(1)で示されるシランカップリング剤を組 み合わせて含有させることが好ましい。

(1)

【0012】本発明の第2の有機半導体膜は、電子輸送 性顔料、結着樹脂と反応性の有機金属化合物と下記式 (1) で表されるシランカップリング剤を含有すること を特徴とする。

(1)

(式中、R、R'、R"、x及びyは、前記と同意義を 40 写真装置は、電子写真感光体とその感光体に接するよう に配置された接触帯電部材を有するものであり、その感 光体が、上記した電子写真感光体であることを特徴とす る。

[0014]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明 する。本発明の有機半導体膜に用いられる電子輸送性顔 料としては、良好な電子移動性を有するものから選ば れ、例えば、ペリレン顔料、ビスイミダゾールペリレン 顔料、多環キノン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔 料等の有機顔料、また、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ

基、ハロゲン原子等の電子吸引性の置換基を有するビス アゾ顔料又はフタロシアニン顔料等の有機顔料、酸化亜 鉛、酸化チタン等の無機顔料が挙げられる。これらの中 で、その電子移動性が高いペリレン顔料、ビスイミダゾ ールペリレン顔料、多環キノン顔料、特に、臭素化アン トアントロン顔料を使用することが好ましい。本発明に 用いられる代表的な電子輸送性材料の具体的な化学構造 式を以下に示す。

[0015]

【化1】

$$\begin{array}{c|c} H_3^C \\ \hline \bigcirc -(H_2^C)_2 - N \\ \hline \bigcirc \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} O \\ \hline \bigcirc \\ O \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} O \\ N - (CH_2)_2 - O \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \hline \end{array}$$

$$\bigcirc -(H_2C)_2 - \bigvee_{0}^{0} \bigcirc -(CH_2)_2 - \bigcirc$$

【0016】 【化2】

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\$$

化3】

[0017]

(a) We apply the second of the control of the co

*

$$\begin{array}{c|c}
 & C & 1 \\
 & N & O & N & C & 1 \\
 & C & 1 & O & C & 1
\end{array}$$

[0018]

【化4】

$$\bigcap_{N}\bigcap_{N}\bigcap_{N}\bigcap_{N}\bigcap_{N}$$

[0019]

【化5】

$$C I \longrightarrow O \longrightarrow N = N \longrightarrow O \longrightarrow N = N \longrightarrow O \longrightarrow H$$

$$O \longrightarrow N = N \longrightarrow N = N \longrightarrow O \longrightarrow H$$

$$O \longrightarrow N = N \longrightarrow N = N \longrightarrow O \longrightarrow H$$

[0020] 40 [化6]

1 1 3 - 12 - 13 - 15 - 15

大学 (新名) 大学 (大学) オードー

$$O_2N \xrightarrow{N} OH \qquad NC \qquad CN \qquad HO \qquad NO_2$$

$$O_2N \xrightarrow{N} OH \qquad NC \qquad CN \qquad HO \qquad NO_2$$

[0021]

【化7】

$$(x = c 1. B r. F)$$

$$(x = c 1. B r. F)$$

$$(x = c 1. B r. F)$$

【0022】なお、本発明において有機半導体膜に用いる顔料の電子輸送性能は、Delayed Collection Field法により測定することができる。その具体的な測定方法としては、ネサガラス上に薄層の注入阻止層を設け、その上に顔料を樹脂に分散させたものを数μmの厚さに塗布し、その上に金電極を蒸着したコンデンサ状構造のものを測定試料とし、例えば、ネサガラス側を負極、金属側を正極とし電圧を印加しながら、ネサガラス側からレーザーバルスを照射して顔料分散膜の表面に電荷を発生させ、負電荷による光電流量を測定する。また、その逆に電圧を印加しながら正電荷による光電流量を測定する。その際、少なくとも負電荷(電子)により光電流が流れる性質を有するものが、電子移動性顔料として好ましく使用される。

【0023】本発明において、上記の電子輸送性顔料は、結着樹脂を溶剤に溶解させた塗布液中に分散させて用いられる。その結着樹脂としては、従来より電荷発生材料を分散させた電荷発生層に用いられている公知の樹 40 脂、例えば、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体)、ポリカーボネート樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂が用いられるが、特に、電子輸送性顔料を安定して分散させる能力の高いポリビニルブチラールが好適である。 50

【0024】本発明の有機半導体膜には、シランカップ リング剤が用いられるが、第1の有機半導体膜には、ア ミン構造を有するシランカップリング剤が使用される。 本発明に用いられる「アミン構造を有するシランカップ リング剤」としては、具体的には、N-(3-アクリロ キシー2-ヒドロキシプロピル) -3-アミノプロピル トリエトキシシラン、3- (N-アリルアミノ) プロピ ルトリメトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシ シラン、 (アミノエチルアミノメチル) フェネチルトリ メトキシシラン、N- (2-アミノエチル) -3-アミ ノプロピルトリメトキシシラン、N- (6-アミノヘキ シル) アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(m-アミノフェノキシ) プロピルトリメトキシシラン、アミ ノフェニルトリメトキシシラン、3ー(1ーアミノプロ ポキシ) -3, 3-ジメチル-1-プロペニルトリメト キシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプ ロピルートリス (メトキシエトキシエトキシ) シラン、 ピス (2-ヒドロキシエチル) -3-アミノプロピルト リエトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピー ル) アミン、ビス [3-(トリメトキシシリル) プロピ ル] エチレンジアミン、(N, N-ジメチルアミノプロ ピル) トリメトキシシラン、N-(3-メタクリロキシ -2-ヒドロキシプロピル) -3-アミノプロピルトリ エトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキ シシラン、Nーフェニルアミノプロピルトリメトキシシ ラン、N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピル 50 メチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジ

エトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルジエトキ シメチルシラン、3-アミノプロピルジイソプロピルエ トキシシラン、3-アミノプロピルジメチルジエトキシ シラン等が挙げられる。

【0025】また、本発明の第1の有機半導体膜におい RxR'ySi(OR"),

上記式中において、R、R'及びR"は、それぞれが水 素原子、メチル、エチル、nープロピル、iープロピ ル、nーブチル、iープチル、tープチル、プロピル等 の炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素、ビニル又はアセチル結 10 れば、如何なるものも使用可能であり、例えば、メタノ 合を有する炭素数1~6の不飽和炭化水素、フェニル又 はベンジルから選ばれる基である。また、x及びyは、 それぞれ0、1又は2であるが、xとyとの和は2であ

【0026】本発明に用いられる式(1)で表されるシ ランカップリング剤としては、具体的には、ジエトキシ シラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシ ラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジエトキシジビ ニルシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエ トキシシラン、ジェチルジメトキシシラン、ジエチルジ 20 エトキシシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジ エトキシメチルフェニルシラン、ジメトキシジフェニル シラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジイソプチルジ メトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン等が 挙げられる。

【0027】本発明における第2の有機半導体膜用いら れる「反応性の有機金属化合物」としては、ジルコニウ ムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、 ジルコニウムカップリング剤等の有機ジルコニウム化合 物、チタンキレート化合物、チタンアルコキシド化合 物、チタネートカップリング剤等の有機チタン化合物、 アルミニウムキレート化合物、アルミニウムカップリン グ剤等の有機アルミニウム化合物のほか、アンチモンア ルコキシド化合物、ゲルマニウムアルコキシド化合物、 インジウムアルコキシド化合物、インジウムキレート化 合物、マンガンアルコキシド化合物、マンガンキレート 化合物、スズアルコキシド化合物、スズキレート化合 物、アルミニウムシリコンアルコキシド化合物、アルミ ニウムチタンアルコキシド化合物、アルミニウムジルコ ニウムアルコキシド化合物等が挙げられる。これらの中 40 でも、有機ジルコニウム化合物、有機チタニル化合物、 有機アルミニウム化合物が好ましく、特に、良好な特性 を示すジルコニウムアルコキシド化合物、ジルコニウム キレート化合物、チタニウムアルコキシド化合物及びチ タニウムキレート化合物が好適である。

【0028】本発明の有機半導体膜は、上記した成分を 含む塗布液を調製し、塗布することにより形成されるこ とが好ましい。その塗布液は、結着樹脂を有機溶剤に溶 解させた溶液に、電荷輸送性顔料をボールミル、ロール ミル、サンドミル、アトライター、超音波法等の常法を 50

て、上記のアミン構造を有するシランカップリング剤と 併用されるシランカップリング剤又は本発明の第2の有 機半導体膜に使用されるシランカップリング剤は、下記 式(1)で表されるものである。

(1)

用いて分散させて調製される。その溶剤としては、結着 樹脂やシランカップリング剤を溶解し、また電荷輸送性 顔料を分散させてもゲル化や凝集を起こさないものであ ール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンジ ルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、 アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプチルケト ン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸プチル、ジオ キサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、ク ロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常使用さ れる有機溶剤を、単独で又は2種以上を混合して用い る。

【0029】本発明の有機半導体膜を形成させる際、電 子輸送性顔料と結着樹脂の重量比は、1:1~39:1 の範囲に設定されるが、好ましくは2:1~19:1の 範囲である。これより電子輸送性顔料の添加量が少ない と、電子を移動させる効果が少なくなり、一方、過剰に なると、塗布液の寿命が短くなったり、凝集して塗工性 に問題を生じることがある。

【0030】第1の有機半導体膜の形成に用いるアミン 構造を有するシランカップリング剤の添加量は、結着樹 脂の重量の0.1~5倍の範囲に設定されるが、好まし くは0.2~2倍の範囲である。アミン構造を有するシ ランカップリング剤が少なすぎると、その上層の感光層 の塗工性に悪影響を及ぼし、他方、多すぎると高温高湿 下において感光体の電気的特性を低下させることになっ る。また、アミン構造を有するシランカップリング剤と 上記式(1)で表されるシランカップリング剤とを併用 して有機半導体膜を形成させる場合には、式(1)で表 されるシランカップリング剤量は、アミン構造を有する シランカップリング剤重量の1~10倍の範囲に設定さ れる。第1の有機半導体膜に、式(1)で表されるシラ ンカップリング剤を併用することにより、髙温高湿下に おける感光体の電気的特性を低下させることなく、アミ ン構造を有するシランカップリング剤の添加量を増すこ とが可能になり、その結果、上層の塗工性と感光体の良 好な電気的特性を容易に両立させることができる。

【0031】第2の有機半導体膜の形成においては、シ ランカップリング剤と結着樹脂の重量比は、結着樹脂の 0.1~10倍の範囲に設定されるが、好ましくは0. 5~5倍の範囲である。シランカップリング剤の添加量 がこれより少ないと、溶剤に溶解され易くなり、一方、 過剰になると電子輸送性が不十分になる。

【0032】また、第2の有機半導体膜の形成に用いら

30

れる反応性の有機金属化合物の添加量は、上記式(1)で表されるシランカップリング剤の0.01~5倍量の範囲に設定されるが、0.1~2倍量の範囲が好ましい。その添加量が多すぎると高湿時には半導体性が失われ易くなり、一方、少なすぎると膜が溶剤に侵され易くなるという不都合が生じる。

【0033】有機半導体膜の作製において、その形成用 塗布液にシランカップリング剤や反応性の有機金属化合 物を添加するには、電子輸送性顔料を分散させる前後の いずれであってもよい。また、シランカップリング剤 は、加水分解可能な反応基に等モル以下の水を用いて部 分的な加水分解反応又は部分的な脱水縮合反応を行った 後に塗布液に加えてもよいが、反応性の有機金属化合物 が容易に沈澱を生じる場合には、シランカップリング剤 と反応性の有機金属化合物を同時に加水分解させること が望ましい。

【0034】上記により得られる本発明の有機半導体膜は、良好な電子輸送性を有し、半導体性の耐環境依存性を有すると共に、積層構造の耐圧性被膜を塗布法により容易に形成できること等から、電子写真感光体の下引き層、太陽電池の光半導体層及びEL素子等において利用することができる。

【0035】以下、本発明の有機半導体膜の作製方法について、本発明の一つである電子写真感光体の下引き層の形成を例として、さらに説明する。本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に感光層が形成された負帯電型のものであり、導電性支持体と感光層との間に、上記した電子導電性の有機半導体膜を下引き層として設けたことを特徴とするものであり、その感光層は、単層構造でも積層構造であってもよい。

【0036】図1は、本発明における代表的な積層構造の電子写真感光体を示す模式的断面図であり、1は導電性支持体、2は電荷発生層、3は電荷輸送層、4は下引き層を示す。以下、この積層構造の電子写真感光体を例として、具体的に説明する。本発明において、導電性支持体としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼等の金属性ドラム又はシート、プラスチックフィルム或いは紙等にアルミニウム等の金属箔をラミネートしたもの、さらに、金属性或いは樹脂性ドラムに導電性粒子を分散させた樹脂層を塗布したもの等が用いられる。また、上記 40 金属性ドラムの表面には、干渉縞防止用の粗面化処理が施されていてもよい。

【0037】下引き層は、前述した有機半導体膜を塗布し乾燥させることによって形成する。その膜厚は、通常 0.1~20μmの範囲、好ましくは0.5~10μm の範囲に設定される。その塗布法としては、ブーレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ピードコーティング法、エアーナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の公知の塗布法を用いる。塗布により形成 50

された塗布層は、110~200℃、好ましくは135~180℃の温度で、5分ないし6時間、好ましくは7分ないし1.5時間、送風乾燥または静止乾燥させることにより下引き層が形成される。

22

【0038】次に、その下引き層の上には電荷発生層を 形成させる。電荷発生層としては、電荷発生材料を結着 樹脂を溶解した有機溶剤中に分散したものを、従来公知 のスプレーコーティング法、ブレードコーティング法、 スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、バ ーコーティング法等により塗布し、乾燥させるか、又は 10 電荷発生材料を真空蒸着法等により直接成膜させること により形成される。その電荷発生材料としては、例え ば、クロロダイアンブル一等のアゾ顔料、アントロン、 ピレンキノン等のキノン顔料、キノシアリン顔料、ペリ レン顔料、ペリノン顔料、インジゴ顔料、ビスペンゾイ ミダゾール顔料、パナジルフタロシアニン、チタニルフ タロシアニン、ガリュウムフタロシアニン等のフタロシ アニン顔料、アズレニウム塩、スクエアリウム顔料、キ ナクリドン顔料等を用いることができる。また、結着樹 脂としては、ポリビニルブチラール、ポリアリレート (ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体)、ポリカー ボネート樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニ ル共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアク リルアミド、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン、セ ルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイ ン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の 絶縁性樹脂が用いられる。電荷発生層の膜厚は、0.0 1~5μmの範囲で任意に設定されるが、好ましくは 0. 1~0. 5 μ m の範囲である。

【0039】次に、得られた電荷発生層の上に、電荷輸 送層を形成させる。電荷輸送層は、結着樹脂を有機溶剤 に溶解し、これに電荷輸送材料を加えた溶液又は高分子 化された電荷輸送材料を有機溶剤に溶解した溶液を、ス プレーコーティング法、プレードコーティング法、スピ ンナーコーティング法、ピードコーティング法、バーコ ーティング法等の方法で塗布した後、乾燥させて形成さ れる。その電荷輸送材料としては、例えば、アントラセ ン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、イ ンドール、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素 環を有する化合物、ピラゾリン化合物、ヒドラゾン化合 物、トリフェニルメタン化合物、トリフェニルアミン化 合物、エナミン化合物、スチルベン化合物等が用いられ る。また、結着樹脂としては、成膜性の樹脂ならば如何 なるものでもよく、例えば、ポリエステル、ポリサルホ ン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等が 用いられる。高分子電荷輸送材料としては、ポリビニル カルバゾール等のペンダント型のもの、又はアリールア ミンを主鎖中に含む主鎖型のもの等を用いることができ る。電荷輸送層の膜厚は、5~40 µ mの範囲で任意に 設定されるが、好ましくは15~30 umの範囲であ

る。

【0040】本発明の電子写真感光体は、従来のコロナ 放電方式の帯電部材を用いる電子写真装置の他に、接触 帯電方式を使用した電子写真装置の場合にも、優れた特 性を発揮する。

【0041】次に、本発明の電子写真装置について説明 する。図2は、本発明の電子写真装置の概略の構成図で ある。11は感光体であって、それと接するようにして 接触帯電部材12が設けられており、その接触帯電部材 には、電源13から電圧が供給されるようになってい る。感光体の周囲には、露光装置14、現像装置15、 転写装置16、クリーニング装置17が、それぞれ設け られている。また、除電装置18は、必要に応じて設け られる。なお、19は定着装置である。

【0042】上記接触帯電方式を採用する電子写真装置 の接触帯電部材12は、感光体表面に接触するように配 置されており、そして電源から電圧を印加することによ り、感光体表面を所定の電位に均一に帯電させる機能を 有する。接触帯電部材としては、アルミニウム、鉄、銅 等の金属、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフ 20 ェン等の導電性高分子材料、ポリウレタンゴム、シリコ ーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレンプロピレ ンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、スチレンープタジ エンゴム等のエラストマー材料に、カーボンプラック、 沃化銅、沃化銀、硫化亜鉛、炭化ケイ素、金属酸化物等 の導電性粒子を分散させたもの等を用いて形成すること ができる。その金属酸化物の例としては、ZnO, Sn O₂ , TiO₂ , In₂ O₃ , MoO₃ 等又はこれらの 複合酸化物が用いられる。また、エラストマー材料中に 過塩素酸塩を含有させて導電性を付与したものでもよ く、或いは、表面に被覆層を設けたものでもよい。この 被覆層の形成材料としては、N-アルコキシメチル化ナ イロン、セルロース樹脂、ビニルピリジン樹脂、フェノ ール樹脂、ポリウレタン、ポリビニルプチラール、メラ ミン等を、単独で用いるか又は2種以上を併用する。ま た、エマルジョン樹脂材料としては、例えば、アクリル 樹脂エマルジョン、ポリエステル樹脂エマルジョン、ポ リウレタン、特にソープフリーのエマルジョン重合によ り合成されたエマルジョン樹脂が用いられる。これらの 樹脂には抵抗率を調整するために、さらに導電性粒子を 40 分散してもよいし、劣化を防止するために酸化防止剤を 含有させることもできる。また、被覆層を形成するとき の成膜性を向上させるために、エマルジョン樹脂にレベ リング剤または界面活性剤を含有させることもできる。 【0043】その接触帯電用部材の形状としては、ロー ラー型、ブレード型、ベルト型、ブラシ型等の如何なる ものでもよい。この接触帯電用部材への印加電圧は、直 流或いは直流と交流を重畳させたものが用いられる。露 光装置、現像装置、転写装置及びクリーニング装置とし ては、従来公知の如何なるものも使用可能である。ま

た、本発明の電子写真装置には、必要に応じて除電器を 設けることもできるが、その除電器としては、従来公知 のものが使用される。

[0044]

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に 説明する。

実施例1

nープタノール60重量部とシクロヘキサノン30重量 部の混合溶剤にポリビニルブチラール樹脂(エスレック BM-S、積水化学社製) 2 重量部を溶解させた後、下 記構造式 (A) で示されるジプロモアントアントロン (モノライトレッド2Y、I. C. I社製) 8重量部を 混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時 間分散処理させて、ジブロモアントアントロンの分散液 を得た。この分散液に3-アミノプロピルトリエトキシ シラン0. 4重量部を加えて撹拌することにより有機半 導体膜の形成用塗布液を調製した。この塗布液中に25 ×35×0.5mmのアルミニウム板を浸漬する浸漬塗 布法により、そのアルミニウム板の表面に有機半導体の 塗布層を形成させ、これを170℃で30分間乾燥させ て膜厚 2. 5 μ m の有機半導体膜からなる下引き層を得 た。

【化8】

30

【0045】次に、X型無金属フタロシアニン5重量 部、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体(VMCH、ユニ オンカーバイド社製) 5重量部及び酢酸 n ープチルエス テル200重量部をガラスビーズと共にサンドミルを用 いて分散処理して調製された分散液を、上配の下引き層 の上に浸漬釜布し、これを100℃で10分間乾燥させ て膜厚 0. 2 μ m の電荷発生層を形成したサンプルを作 製した。得られたサンプルの電気的特性について、EP A-8100 (川口電気社製) を改造した装置を用いて 評価した。まず、帯電器を調整してサンプルを一100 Vに帯電させ、これにキセノンランプに干渉フィルター を組み合わせた光源からの光 (5 μ W / c m²) を照射 し、その3秒後の電位を測定して、電子の移動性を評価 した。次に、帯電器を調整してサンプルを+100Vに 帯電させ、キセノンランプに干渉フィルターを組み合わ せた光源からの光 (5 μ W / c m²) を照射し、その3 秒後の電位を測定して、正孔の移動性を評価した。これ らの測定は、温度及び湿度を別個に制御できるチャンパ 50 一中で行い、高温高湿 (28℃、85%) 及び常温常湿。

(20℃、40%) における結果を評価することによ り、半導体性の安定性について評価した。

【0046】実施例2

実施例1において、下引き層の形成に用いられた3-ア ミノプロピルトリエトキシシラン0. 4重量部に代え て、(N, N-ジメチルアミノプロピル) トリメトキシ シラン2重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様に してサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

実施例3

ミノプロピルトリエトキシシラン0. 4重量部に代え て、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン2重量 部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプル を作製し、その電気的特性を評価した。

【0047】実施例4

実施例1において、下引き層の形成に用いられたジブロ モアントアントロン8重量部に代えて、下記構造式

(B) で示されるベンズイミダゾール顔料混合物8重量 部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプル を作製し、その電気的特性を評価した。

【化9】

【0048】実施例5

実施例1における下引き層の形成用塗布液に代えて、そ の形成用塗布液材料にジメトキシジメチルシラン1 重量 部を加えて調製した塗布液を用いたこと以外は、実施例 1と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評 価した。

実施例6

実施例5において、3-アミノプロピルトリエトキシシ ランの使用量を3重量部に代えて下引き層を形成させた こと以外は、実施例5と同様にしてサンプルを作製し、 その電気的特性を評価した。

【0049】比較例1

実施例1に用いた3-アミノプロピルトリエトキシシラ ン0. 4重量部に代えて、アセチルアセトンジルコニウ ムプチレート(商品名2C540、松本製薬社製)5重 量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプ ルを作製し、その電気的特性を評価した。

比較例2

実施例1に用いた3-アミノプロピルトリエトキシシラ ン0. 4重量部に代えて、メチルトリメトキシシラン

26 0. 4重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にし てサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

【0050】比較例3

実施例5に用いたジメトキシジメチルシラン1重量部を テトラエトキシシラン1重量部に代えたこと以外は、実 施例5と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性 を評価した。

比較例4

実施例1において、3-アミノプロピルトリエトキシシ 実施例1において、下引き層の形成に用いられた3-ア 10 ランを加えないこと以外は、実施例1と同様にしてサン プルを作製し、その電気的特性を評価した。

【0051】比較例5

8-ナイロン樹脂(ラッカマイド5003、大日本イン キ社製) 7重量部を、メタノール62重量部及びプタノ ール31重量部の混合溶剤に溶解させた塗布液を浸漬塗 布により塗布し、これを150℃で30分間乾燥させて 得られた膜を用いたこと以外は、実施例1と同様にして ... サンプルを作製したが、高温高湿 (28℃、85%R H) では正負どちらも帯電させることができないため、 電気的特性を評価することができなかった。

【0052】上記実施例1~6及び比較例1~5で得ら れた結果を表1に示す。

【表 1 】

20

| | | 光照射後0 | 1984tt | | |
|------|--------------------|-------|--------------------|------|--|
| | 高温高湿 (28°C、85%) | | 常温常湿 (20°C、40%) | | |
| | 負帯電 | 正帯電 | 負帯電 | 正帯電 | |
| 実施例1 | -6V. | +90V | -10V | +92V | |
| 実施例2 | -5V | +83V | -5V | +89V | |
| 実施例3 | -4V | +81V | -6V | +85V | |
| 実施例4 | -9V | +82V | -10V | +89V | |
| 実施例5 | -9V | +930 | -10V | +93V | |
| 実施例6 | -5V | +87V | -5V | +88V | |
| 比較例1 | -5V | +350 | -10V | +76V | |
| 比較例2 | -28V | +53V | -45V | +95V | |
| 比較例3 | -5V | +48V | -8 v | +78V | |
| 比較例4 | 上層の塗布時に半導体膜が一部溶解 | | | | |
| 比較例5 | 高温高湿条件でサンプル帯電せず | | | | |

【0053】実施例7

実施例1と同様の有機半導体膜からなる下引き層と電荷 発生層を、直径40mm、長さ318mmの粗面化処理 されたアルミニウムパイプ上に順次形成し、さらに下記 構造式 (C) に示すベンジジン化合物1重量部、下記構 造式(D)で表される繰り返し構造単位を有するポリカ ーボネート1重量部及びモノクロロベンゼン6重量部か らなる溶液を上記電荷発生層の上に浸漬塗布し、これを 135℃で1時間乾燥させて、膜厚20μmの電荷輸送 層を形成して電子写真感光体を作製した。

[0054] 50

【化10】

$$H_3 C \longrightarrow O \longrightarrow O \longrightarrow C H_3$$

$$-\left(0 - \left(0\right) - \left(0\right)$$

【0055】得られた電子写真感光体を接触帯電方式の レーザープリンター (PR-1000、日本電気社製) に装着して複写画像を形成し、画像の評価を行った。こ の接触帯電部材としては、直径5mmの18.8ステン レス鋼シャフトの外周に、弾性層及び樹脂層が設けられ たものを用いた。すなわち、接触帯電部材には、シャフ 20 トの外周に、過塩素酸リチウム0.5重量%を添加して 導館性を持たせたポリエーテル系ポリウレタンゴムより なる弾性層を直径15mmになるように形成し、その表 面にメチルフェニルシリコーン含量0.001重量%の レベリング剤を添加したポリエステル系ポリウレタンエ マルジョン樹脂水溶液を塗布液として浸漬塗布し、これ を120℃で20分間乾燥させて膜厚20μmの被覆層 を形成した接触型のロール型帯電部材を用いた。また、 画像評価は、常温常湿 (20℃、40%RH) 、高温高 湿 (28℃、85%RH) 及び低温低湿 (10℃、15 %RH) の条件下で行ったが、いずれの環境下において も、カブリ、黒ポチ等の欠陥は認められなかった。

【0056】実施例8

実施例2と同様の有機半導体膜を下引き層としたこと以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に画像評価を行ったところ、常温常湿、高温高湿及び低温低湿のいずれの環境条件下においても、カプリ、黒ポチ等の欠陥は認められなかった。

比較例6

実施例7において、比較例2と同様の有機半導体膜を下 40 引き層としたこと以外は、実施例7と同様にして電子写 真感光体を作製し、画像評価を行ったところ、高温高湿 条件下においては画像の全面にカブリが発生し、また、 低温低湿条件下では、画像の形成を繰り返すにつれて画 像渡度が著しく低下した。

比較例7

実施例7において、8-ナイロン樹脂(ラッカマイド5003、大日本インキ社製)7重量部を、メタノール62重量部及びプタノール31重量部の混合溶剤に溶解させた塗布液に浸漬し、これを150℃で30分乾燥させ 50

て得られた膜厚 0. 2 μ m の下引き層に代えたこと以外 は、実施例 7 と同様にして電子写真感光体を作製し、画 像評価を行ったところ、画像の全面に黒ポチが発生する と共に、放電絶縁破壊の発生に伴う黒筋が発生した。

【0057】実施例9

nーブタノール60重量部とシクロへキサノン30重量部の混合溶剤にポリビニルプチラール樹脂(エスレックBM-S、積水化学社製)2重量部を溶解させた後、下記構造式(A)で示されるジプロモアントアントロン(モノライトレッド2Y、I.C. I社製)8重量部を混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間分散処理させて、ジブロモアントアントロンの分散を得た。この分散液に、アセチルアセトンジルコニウムを得た。この分散液に、アセチルアセトンジルコニウムを得た。この強能がある方式を調製した。この強率を加えて撹拌して半導体膜の形成用塗布液を調製した。この塗布液の中に25×35×0.5mmのアルミニウム板を浸漉する浸漉塗布法によりそのアルミニウム板の表面に塗布し、これを170℃で30分間乾燥させて膜厚2.5μmの有機半導体膜からなる下引き層を得た。

[0058]

【化11】

(A)

【0059】次に、X型無金属フタロシアニン5重量部、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体(VMCH、ユニオンカーバイド社製)5重量部及び酢酸nープチルエステル200重量部をガラスビーズと共にサンドミルを用いて分散処理して調製された分散液を、上記の下引き層の上に浸漬塗布し、これを100℃で10分間乾燥させ

て膜厚 $0.2\mu m$ の電荷発生層を形成したサンプルを作製した。得られたサンプルの電気的特性について、EPA-8100 (川口電気社製)を改造した装置を用い、実施例1と全く同様にして評価を行った。

【0060】実施例10

実施例9において、下引き層の形成に用いられたジメトキシジメチルシラン1重量部に代えて、ジメトキシジエチルシラン2重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

実施例11

実施例9において、下引き層の形成に用いられたジメトキシジメチルシラン1重量部に代えて、ジメトキシジフェニルシラン1.5重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

【0061】実施例12

実施例9において、下引き層の形成に用いられたジブロ モアントアントロン8重量部に代えて、下記構造式

(B) で示されるベンズイミダソール顔料混合物8重量 20 部を用いたこと以外は、実施例9と同様にしてサンプル を作製し、その電気的特性を評価した。

【化12】

【0062】実施例13

実施例9に用いたアセチルアセトンジルコニウムプチレート1重量部を、チタンプトキシド(オルガチックスTA-10、松本製薬社製)0.2重量部に代えて下引き層を形成させたこと以外は、実施例9と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

実施例14

実施例11に用いたアセチルアセトンジルコニウムプチ 40 レート1重量部を、チタンプトキシド(オルガチックス TA-10、松本製薬社製)0.5重量部に代えて下引 き層を形成させたこと以外は、実施例11と同様にして サンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

【0063】比較例8

実施例9において、アセチルアセトンジルコニウムプチレートとジメトキシジメチルシランを加えなかったこと以外は、実施例9と同様にして下引き層を形成させ、その上に電荷発生層を浸漬塗布しようとしたが、下引き層の膜が一部溶解したために良好なサンプルが得られず、

したがって、その電気的特性は評価できなかった。 【0064】比較例9

30

実施例9に用いたジメトキシジメチルシラン1 重量部を メトキシメチルシラン1 重量部に代えたこと以外は、実 施例9と同様にして下引き層を形成させ、その上に電荷 発生層を浸積塗布しようとしたが、下引き層の膜が一部 溶解したために良好なサンプルが得られず、したがっ て、その電気的特性は評価できなかった。

比較例10

10 実施例9に用いたアセチルアセトンジルコニウムプチレート1重量部を5重量部に代えると共に、ジメトキシジメチルシランを加えることなく下引き層を形成させたこと以外は、実施例9と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

【0065】比較例11

8-ナイロン樹脂(ラッカマイド5003、大日本インキ社製)7重量部を、メタノール62重量部及びプタノール31重量部の混合溶剤に溶解させた塗布液を浸漬塗布し、これを150で30分間乾燥させて得られた膜厚 2.5μ mの樹脂膜を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製したが、高温高湿(28 $\mathbb C$ 、85 %RH)では正負どちらにも帯電させることができず、電気的な特性を評価できなかった。

【0066】比較例12

実施例9に用いたジメトキシジメチルシラン1重量部を テトラエトキシシラン1重量部に代えて下引き層を形成 させたこと以外は、実施例9と同様にしてサンプルを作 製し、その電気的特性を評価した。

【0067】比較例13

30 実施例9に用いたアセチルアセトンジルコニウムプチレート1重量部をチタンプトキシド10重量部に代えると共に、ジメトキシジメチルシランを加えることなく下引き層を形成させたこと以外は、実施例9と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

【0068】上記実施例9~14及び比較例8~13で 得られた結果を表2に示す。

【表2】

50

| | 光照射後の電位 | | | | |
|-------|------------------|------|------------|------|--|
| 1 | 高温高温 | | 常温常温 | | |
| | (28°C, 85%) | | (20°C、40%) | | |
| | 負帯電 | 正帶電 | 負帯電 | 正帯電 | |
| 実施例9 | - 5 V | +87V | – 8 v | +91V | |
| 実施例10 | -7 V | +91V | – 5 V | +92V | |
| 実施例11 | -6 V | +88V | – 9 V | +87V | |
| 実施例12 | -12V | +87V | -15V | +90V | |
| 実施例13 | -7 V | +89V | -7 V | +92V | |
| 実施例14 | - 5 V | +87V | -12V | +88V | |
| 比較例8 | 上層の塗布時に半導体膜が一部溶解 | | | | |
| 比較例9 | 上層の塗布時に半導体膜が一部溶解 | | | | |
| 比較例10 | -5 V | +35V | -10V | +76V | |
| 比較例11 | 高温高温条件でサンブル帯電せず | | | | |
| 比較例12 | -4 V | +40V | -6 V | +77V | |
| 比較例13 | -5 V | +15V | -5 V | +73V | |

【0069】 実施例15

実施例9と同様の有機半導体膜からなる下引き層と電荷発生層を、直径40mm、長さ318mmの粗面化処理されたアルミニウムパイプ上に順次形成し、さらに下記構造式(C)に示すベンジジン化合物1重量部、下記構造式(D)で表される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート1重量部及びモノクロロベンゼン6重量部からなる溶液を上記電荷発生層の上に浸漬塗布し、これを135℃で1時間乾燥させて、膜厚20μmの電荷輸送10層を形成して電子写真感光体を作製した。

【化13】

$$H_{3} C \longrightarrow \bigcirc \longrightarrow \bigcirc \longrightarrow C H_{3}$$

$$(C)$$

$$-\left(0-\left(0\right)-\left(0\right)-\left(0\right)-\left(0\right)-\left(0\right)$$

【0070】得られた電子写真感光体を接触帯電方式のレーザープリンター(PR-1000、日本電気社製)に装着して複写画像を形成し、画像の評価を行った。この帯電部材には、前記実施例7に用いたと同一の接触型のロール型帯電部材を用いた。また、画像評価は、常温常湿(20℃、40%RH)、高温高湿(28℃、85%RH)及び低温低湿(10℃、15%RH)の条件下で行ったが、いずれの環境下においても、カブリ、黒ポチ等の欠陥は認められなかった。

【0071】実施例16

実施例10と同様の有機半導体膜を下引き層としたこと 以外は、実施例15と同様にして電子写真感光体を作製 し、画像評価を行ったところ、常温常湿、高温高湿及び 低温低湿のいずれの環境条件下においても、カブリ、黒 ポチ等の欠陥は認められなかった。

【0072】比較例14

実施例15において、比較例11において形成された樹脂膜を下引き層として用いたこと以外は、実施例15と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行ったところ、高温高湿条件下においては画像の全面にカブリ 50

が発生し、また、低温低湿下では、画像の形成を繰り返すにつれて画像濃度が著しく低下した。

[0073]

【発明の効果】本発明の有機半導体膜は、上記のように良好な電子の輸送性を有し、その半導体性の湿度依存性が抑制されるものであり、また、その膜の形成は、塗布により容易に塗膜を形成できると共に、その上に他の層を塗布により形成しても溶解または溶出することがないから、積層構造の優れた特性を有する膜を容易に作製することができる。したがって、この有機半導体膜を下引き層として用いた電子写真感光体は、上記のように環境安定性に優れ、接触帯電に対しても優れた耐絶縁破壊性を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の積層構造の感光層からなる一例の電子写真感光体の模式的断面図である。

【図2】 本発明の電子写真装置の一例を示す概略構成 図である。

【符号の説明】

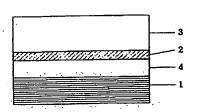
) 1…導電性支持体、2…電荷発生層、3…電荷輸送層、

33

4…下引き層、11…感光体、12…接触帯電部材、13…電源、14…露光装置、15…現像装置、16…転

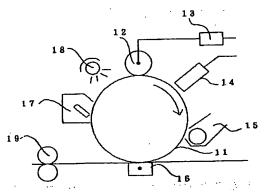
写装置、17…クリーニング装置、18…除電装置、19…定着装置。

【図1】



Service and the service of the service

【図2】



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

| Defects in the images include but are not limited to the items checked: |
|---|
| ☐ BLACK BORDERS |
| ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES |
| FADED TEXT OR DRAWING |
| ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING |
| ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES |
| ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS |
| ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS |
| ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT |
| ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY |
| |

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.